



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND  
  
DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑫ Offenlegungsschrift  
⑩ DE 199 37 106 A 1

⑮ Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**B 01 J 23/62**  
B 01 J 23/89  
C 07 C 5/333  
C 07 C 11/06  
C 07 C 11/09  
C 07 C 11/02  
// (B01J 23/62,  
103:10)(B01J 23/89,  
103:10)

⑯ Aktenzeichen: 199 37 106.7  
⑯ Anmeldetag: 6. 8. 1999  
⑯ Offenlegungstag: 8. 2. 2001

DE 199 37 106 A 1

⑯ Anmelder:  
BASF AG, 67063 Ludwigshafen, DE

⑯ Erfinder:  
Heineke, Daniel, Dr., 67487 Maikammer, DE; Harth,  
Klaus, Dr., 67317 Altleiningen, DE; Stabel, Uwe, Dr.,  
67166 Otterstadt, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑯ Multikomponenten-Katalysatoren  
⑯ Multikomponenten-Katalysatoren, die  
a) Platin und Zinn und  
b) Gallium, Indium, Cobalt und/oder Germanium,  
c) gegebenenfalls Scandium, Yttrium und/oder Lanthan  
und  
d) gegebenenfalls Alkali- und/oder Erdalkalimetalle  
auf einem Zirkonoxid-Träger, der gegebenenfalls SiO<sub>2</sub>,  
Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder TiO<sub>2</sub> enthält, enthalten.

DE 199 37 106 A 1

# DE 199 37 106 A 1

## Beschreibung

Die vorliegende Erfindung betrifft Multikomponenten-Katalysatoren, die a) Platin und Zinn, b) Gallium, Indium, Cobalt und/oder Germanium, c) gegebenenfalls Scandium, Yttrium und/oder Lanthan und d) gegebenenfalls Alkali- und/oder Erdalkalimetalle auf einem Zirkonoxid-Träger, der gegebenenfalls  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{TiO}_2$  enthält, enthalten.

Aus der US-A-5,220,091 sind Katalysatoren bestehend aus Pt/Sn als Aktivkomponente auf einem Zn-Spinell-Träger zur Dehydrierung von kleinen Kohlenwasserstoffmolekülen wie Isobutan mit Wasserdampf als Verdünnungsmittel bekannt. Hinsichtlich ihrer Performance sind diese Katalysatoren verbesserungsbedürftig, denn es werden trotz hoher Verdünnung des Feed mit Wasserdampf (Verhältnis 4 : 1) bei hohen Reaktionstemperaturen von 600°C nur relativ geringe Umsätze und Selektivitäten erzielt. Ebenfalls verbesserungswürdig ist die Standzeit der Katalysatoren, denn es muß nach einer Betriebszeit von nur 7 h regeneriert werden.

Aus der US-A-4,788,371 sind Pt/Sn/Cs/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Katalysatoren zur Dehydrierung von Kohlenwasserstoffen in Gegenwart von Wasserdampf (z. B. Wasserdampf/Propan 10 : 1) bekannt. Trotz des hohen Verdünnungsgrades werden nur geringe Umsätze von 21% erreicht.

Aus der WO-A-94/29021 sind Katalysatoren auf der Basis von Mischoxiden von Magnesium und Aluminium mit einem Edelmetall der Gruppe VIII, einem Metall der Gruppe IVa und gegebenenfalls einem Alkalimetall der Gruppe Ia des Periodensystems der Elemente zur Dehydrierung z. B. eines Gasgemisches aus  $\text{H}_2\text{O}/\text{Propan}/\text{H}_2/\text{N}_2$  im Verhältnis 8 : 7 : 1 : 5 bekannt. Nachteilig für eine technische Anwendung dieser Katalysatoren ist ihre geringe Härte, die einen technischen Einsatz schwierig macht. Weiterhin sind diese Katalysatoren in ihrer Performance, insbesondere bei niedrigen Reaktionstemperaturen verbesserungsbedürftig. Ein weiterer Nachteil ist die aufwendige Fahrweise, die zur Erhaltung der Performance den Zusatz von Wasserstoff zum Feed und die Zumischung von Stickstoff zur weiteren Verdünnung erfordert.

Der vorliegenden Erfindung lag deshalb die Aufgabe zugrunde, den zuvor genannten Nachteilen abzuheben.

Demgemäß wurden neue und verbesserte Multikomponenten-Katalysatoren gefunden, die

- a) Platin und Zinn,  
b) Gallium, Indium, Cobalt und/oder Germanium,  
c) gegebenenfalls Scandium, Yttrium und/oder Lanthan und  
d) gegebenenfalls Alkali- und/oder Erdalkalimetalle auf einem Zirkonoxid-Träger, der gegebenenfalls  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und/oder  $\text{TiO}_2$  enthält, enthalten.

Zur Herstellung der erfindungsgemäßen Katalysatoren können Precursoren der Oxide des Zirkons, die sich durch Calcinieren in die Oxide umwandeln lassen, eingesetzt werden. Diese können nach bekannten Verfahren, zum Beispiel nach dem Sol-Gel-Verfahren, Fällung der Salze, Entwässern der entsprechenden Säuren, Trockenmischen, Aufschlämmen oder Sprührocknen hergestellt werden. Zum Beispiel kann zur Herstellung eines  $\text{ZrO}_2$ -Trägers zunächst ein wasserreiches Zirkonoxid der allgemeinen Formel  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  durch Fällung eines geeigneten Zirkon-haltigen Precursors hergestellt werden. Geeignete Precursoren des Zirkons sind zum Beispiel  $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ ,  $\text{ZrOCl}_2$ , oder  $\text{ZrCl}_4$ . Die Fällung selbst erfolgt durch Zugabe einer Base wie zum Beispiel NaOH, KOH,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  oder  $\text{NH}_3$  und ist beispielsweise in der EP-A-849 224 beschrieben.

Zur gezielten Herstellung von  $\text{ZrO}_2$  mit speziellen Porenradienverteilungen können dem  $\text{ZrO}_2$  verschiedene Polymere zugegeben werden, die durch Calcinierung teilweise oder vollständig entfernt werden, wobei Poren in definierten Porenradienbereichen entstehen. Die Mischung der beiden Komponenten kann beispielsweise durch einfaches mechanisches Vermischen oder durch Sprührocknen in einem Sprühturm erfolgen.

Besonders bewährt zur Herstellung von  $\text{ZrO}_2$  mit bimodaler Porenradienverteilung hat sich die Verwendung von Polyvinylpyrrolidon (PVP). Wird dieses in einem Herstellschritt zum  $\text{ZrO}_2$ -Precursor gegeben, so entstehen nach dem Calcineren Makroporen im Bereich von 200 bis 5000 nm. Ein weiterer Vorteil der Verwendung von PVP ist die leichtere Verformbarkeit des Trägers. So können aus frisch gefälltem wasserhaltigem  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ , das vorher bei 120°C getrocknet wurde, unter Zusatz von Polyvinylpyrrolidon und Ameisensäure mühelos Stränge mit guten mechanischen Eigenschaften hergestellt werden.

Außer reinem  $\text{ZrO}_2$  können auch Mischoxide des Zirkons als Träger eingesetzt werden. Diese Mischoxide können als weitere Komponenten Oxide des Titans, Siliciums oder Aluminiums aufweisen. Besonders bewährt hat sich die Verwendung von  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{SiO}_2$ -Mischoxiden mit Anteilen von 0,5 bis 10 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  bezogen auf  $\text{ZrO}_2$  und die Verwendung von  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2$ -Mischoxiden mit Anteilen von 0,5 bis 10 Gew.-%  $\text{SiO}_2$  und Anteilen von 0,5 bis 60 Gew.-%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Die Mischoxide können z. B. durch gemeinsames Fällen, Trockenmischen der Precursoren oder gemeinsames Versprühen hergestellt werden. Besonders bewährt hat sich bei der Herstellung von  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{SiO}_2$ -Mischoxiden das gemeinsame Versprühen einer Zirkonverbindung der allgemeinen Zusammensetzung  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  mit einem  $\text{SiO}_2$ -haltigen Sol wie Ludox™. Nach Trocknen dieser Mischung kann das  $\text{Al}_2\text{O}_3$  z. B. in Form eines Precursors wie ALOOH (Böhmit) zugegeben werden. Nach gemeinsamem Verkneten kann daraus nach Calcinerung ein Mischoxid-Träger erhalten werden.

Die Träger der erfindungsgemäßen Katalysatoren weisen nach der Calcinerung im allgemeinen hohe BET-Oberflächen auf. Die BET-Oberflächen liegen im allgemeinen zwischen 40 und 250  $\text{m}^2/\text{g}$ , bevorzugt zwischen 50 und 200  $\text{m}^2/\text{g}$ , besonders bevorzugt zwischen 70 und 150  $\text{m}^2/\text{g}$ . Das Porenvolumen der erfindungsgemäßen Katalysatoren beträgt üblicherweise 0,2 bis 0,8 ml/g, bevorzugt 0,25 bis 0,5 ml/g. Der durch Hg-Porosimetrie bestimmmbare mittlere Poredurchmesser der erfindungsgemäßen Katalysatoren liegt zwischen 3 und 20 nm, bevorzugt zwischen 4 und 15 nm.

Die Calcinerung der Träger kann zweckmäßigerweise nach dem Aufbringen der Aktivkomponenten erfolgen und wird bei Temperaturen von 400 bis 700°C, bevorzugt von 500 bis 650°C, besonders bevorzugt bei 560 bis 620°C durchgeführt. Die Calciniertemperatur sollte dabei üblicherweise mindestens so hoch sein wie die Reaktionstemperatur der Dehydrierung für die die erfindungsgemäßen Katalysatoren eingesetzt werden.

# DE 199 37 106 A 1

Die Dotierung der Träger mit einer basischen Verbindung kann entweder während der Herstellung, zum Beispiel durch gemeinsame Fällung oder nachträglich zum Beispiel durch Tränken des Mischoxides mit einer Alkali- oder Erdalkalimetallverbindung oder einer Verbindung der 3. Nebengruppe oder einer Seltenerdmetall-Verbindung erfolgen. Besonders geeignet zur Dotierung sind Kalium, Cäsium und Lanthan.

Die Aufbringung der dehydrieraktiven Komponenten Platin sowie erfindungsgemäß mindestens eines Elementes aus der Reihe Gallium, Indium, Germanium und/oder Cobalt, erfolgt in der Regel durch Tränkung mit geeigneten Metallsalzprecursoren. Statt durch Tränkung können die dehydrieraktiven Komponenten aber auch durch andere Verfahren wie beispielsweise Aufsprühen der Metallsalzprecursoren erfolgen. Geeignete Metallsalzprecursoren sind z. B. die Nitrato, Acetate und Chloride der entsprechenden Metalle, möglich sind auch komplexe Anionen der verwendeten Metalle. Bevorzugt werden Platin als  $H_2PtCl_6$  oder  $Pt(NO_3)_2$  eingesetzt. Geeignete Metallsalzprecursoren der bimetalличischen Komponenten Gallium, Indium, Germanium und Cobalt sind z. B. die Nitrato, Acetate und Chloride der entsprechenden Metalle, möglich sind auch komplexe Anionen der verwendeten Metalle.

Bevorzugt wird Gallium als  $Ga(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ , Indium als  $In(NO_3)_3 \cdot xH_2O$ , Germanium als  $GeCl_4$  und Co als  $Co(CH_3COO)_2$  eingesetzt. Die Aufbringung der bimetalличischen Komponente kann gemeinsam mit der Platin-Komponente in der selben Lösung, vor der Aufbringung der Platin-Komponente oder nach der Aufbringung der Platin-Komponente erfolgen. Vorteilhaft ist die gemeinsame Aufbringung in einem Lösungsmittel, in dem sich sowohl die Platin-Komponente als auch die bimetalличische Komponente lösen. Als Lösungsmittel für die Metallsalzprecursoren eignen sich Wasser genauso wie organische Lösungsmittel. Besonders geeignet sind niedere Alkohole wie Methanol und Ethanol.

Geeignete Precursoren sind auch die entsprechenden Metallsole, die nach einem der bekannten Verfahren, zum Beispiel durch Reduktion eines Metallsalzes in Gegenwart eines Stabilisators wie PVP mit einem Reduktionsmittel hergestellt werden können. Die Herstelltechnik wird in der DE-A-195 00 366 ausführlich behandelt.

Der Katalysator kann im Reaktor fest angeordnet oder z. B. in Form eines Wirbelbettes verwendet werden und eine entsprechende Gestalt haben. Geeignet sind z. B. Formen wie Split, Tabletten, Monolithe, Kugeln, oder Extrudate (Stränge, Wagenräder, Sterne, Ringe).

Der Gehalt an Alkali-, Erdalkalimetall oder an einem Metall der dritten Nebengruppe oder einem seltenen Erdmetall oder Zink liegt im allgemeinen zwischen 0 und 20 Gew.-%, bevorzugt zwischen 0,1 und 15 Gew.-%, besonders bevorzugt zwischen 0,3 und 10 Gew.-%. Als Alkali- und Erdalkalimetallprecursor verwendet man in der Regel Verbindungen, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Geeignet sind zum Beispiel Hydroxide, Carbonate, Oxalate, Acetate oder gemischte Hydroxycarbonate der Alkali- und Erdalkalimetalle.

Wird der Träger zusätzlich oder ausschließlich mit einem Metall der dritten Nebengruppe dotiert, so sollte man auch in diesem Fall von Verbindungen ausgehen, die sich durch Calcinieren in die entsprechenden Oxide umwandeln lassen. Wird Lanthan verwendet, so sind beispielsweise Lanthan-Oxid-Carbonat,  $La(OH)_3$ ,  $La_3(CO_3)_2$ ,  $La(NO_3)_3$  oder Lanthanverbindungen die organische Anionen enthalten, wie La-Acetat, La-Formiat, oder La-Oxalat geeignet.

Der Gehalt der erfindungsgemäßen Katalysatoren an Platin beträgt in der Regel 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-%. Der Gehalt der erfindungsgemäßen Katalysatoren an einem oder mehreren der Elemente aus der Reihe Gallium, Indium, Germanium und Cobalt beträgt in der Regel 0,05 bis 5 Gew.-%, bevorzugt 0,1 bis 1 Gew.-%, besonders bevorzugt 0,2 bis 0,5 Gew.-%.

Die Propan-Dehydrierung wird in der Regel bei Reaktionstemperaturen von 300 bis 800°C, bevorzugt 450 bis 700°C und einem Druck von 0,1 bis 100 bar, bevorzugt 0,1 bis 40 bar mit einer GHSV (Gas Hourly Space Velocity) von 100 bis 10.000  $h^{-1}$ , bevorzugt 500 bis 2.000  $h^{-1}$  durchgeführt. Neben dem zu dehydrierenden Kohlenwasserstoff können im Feed Verdünnungsmittel wie beispielsweise  $CO_2$ ,  $N_2$ , Edelgase oder Dampf zugegen sein.

Ein spezielles Merkmal der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist, daß sie in Gegenwart von Wasserdampf aktiv sind und die damit verbundenen Vorteile wie Aufhebung der Gleichgewichtslimitierung, Verringerung der Verkokung und Verlängerung der Standzeiten genutzt werden können.

Gegebenenfalls kann zum Kohlenwasserstoff-Feed Wasserstoff zugegeben werden, wobei das Verhältnis von Wasserstoff zu Kohlenwasserstoffstrom von 0,1 bis 100 bevorzugt von 1 bis 20 betragen kann. Ein weiteres vorteilhaftes Merkmal der erfindungsgemäßen Katalysatoren ist jedoch, daß sie auch ohne den Zusatz von Wasserstoff betrieben werden können.

Neben der kontinuierlichen Zugabe eines Gases, insbesondere von Dampf, welches die Verkokung während der Reaktion verhindert, gibt es die Möglichkeit, den Katalysator durch Überleiten von Wasserstoff oder Luft von Zeit zu Zeit zu regenerieren. Die Regenerierung selbst findet bei Temperaturen im Bereich 300 bis 900°C, bevorzugt 400 bis 800°C mit einem freien Oxidationsmittel, vorzugsweise mit Luft oder in reduktiver Atmosphäre vorzugsweise mit Wasserstoff statt. Die Regenerierung kann bei Unterdruck, Normaldruck oder Überdruck betrieben werden. Bevorzugt sind Drücke im Bereich 0,5 bis 100 bar.

Für die Dehydrierung mit den erfindungsgemäßen Katalysatoren eignen sich Kohlenwasserstoffe beispielsweise  $C_2$ -bis  $C_{16}$ -Kohlenwasserstoffe wie Ethan, n-Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pantan, iso-Pantan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, n-Nonan, n-Decan, n-Undecan, n-Dodecan, n-Tridecan, n-Tetradecan, n-Pentadecan, n-Hexadecan, bevorzugt  $C_2$ -bis  $C_8$ -Kohlenwasserstoffe wie Ethan, n-Propan, n-Butan, iso-Butan, n-Pantan, iso-Pantan, n-Hexan, n-Heptan, n-Octan, besonders bevorzugt  $C_2$ - bis  $C_4$ -Kohlenwasserstoffe wie Ethan, n-Propan, n-Butan und iso-Butan, insbesondere Propan und iso-Butan.

Propylen ist ein gefragtes Produkt, insbesondere zur Synthese von Polypropylen oder zur Synthese von funktionalisierten Monomeren und deren Polymerisationsprodukten. Eine Alternative zur Herstellung von Propylen durch Steam-cracking von leichtem Naphtha ist die Dehydrierung von Propan.

Isobuten ist ein wichtiges Produkt, insbesondere zur Herstellung von MTBE (Methyl-tert.-butyl-ether). Es wird vor allem in den USA als Kraftstoffadditiv zur Erhöhung der Oktanzahl verwendet. Isobuten läßt sich analog zu Propylen durch Dehydrierung von Isobutan herstellen.

# DE 199 37 106 A 1

## Beispiele

### Katalysatorherstellung

5

#### Beispiel 1

- 4835,82 g  $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  mit einem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt von 89,8% wurden in 12 Liter Wasser aufgeschlämmt und mit einem ULTRA-TURRAX<sup>TM</sup> T 50 (Firma Ika) zerkleinert. Zu dieser Suspension wurde 330,84 g eines  $\text{SiO}_2$ -Sol (Ludox<sup>TM</sup>) mit einem  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 47,6% gegeben. Die Sprühmaische wurde bei einem Feststoff/Wasser-Verhältnis von 1 : 3,7 in einem NIRO-Atomizer mit einer Kopf-Temperatur von 350°C, einer Ausgangstemperatur von 105 bis 110°C, einem Sprühdruck von 5,2 bar bei 28000 U/min versprüht, so daß ein weißes Pulver entstand. Das Sprühpulver wurde 2 h bei 600°C calciniert. 1416,5 g des Sprühpulvers wurden mit 400 g Pural<sup>TM</sup> SCF (Böhmit mit einem Glühverlust von 25%) unter Zugabe von 25 g konz.  $\text{HNO}_3$  (65%ig) gemischt und 2,5 h verknnet. Der Knetansatz wurde mittels einer Strangpresse zu 3 mm Vollsträngen bei 50 bar verarbeitet. Die Schnitthärte betrug 51 N/Strang (SA = 22 N).
- 88 g des zuvor zu 1,6 bis 2 mm gesplitteten Trägers wurden mit einer Lösung, die 1,2063 g  $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$  und 0,6748 g  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$  und 1,1157 g  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_4 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$  in 524 ml Ethanol enthielt, getränkt. Die überstehende Lösung wurde i. Vak. entfernt und der Rückstand 15 h bei 100°C getrocknet und anschließend 3 h bei 560°C calciniert. Anschließend wurde mit einer Lösung von 0,6595 g  $\text{CsNO}_3$  und 1,1633 g  $\text{KNO}_3$  in 219 ml Wasser getränkt und der Katalysator 15 h bei 100°C getrocknet und anschließend 3 h bei 560°C calciniert.
- Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 95 m<sup>2</sup>/g. Durch Quecksilber-Porosimetrie-Messungen wurde ein Porenvolumen von 0,37 ml/g ermittelt und eine Porenfläche von 91 m<sup>2</sup>/g und ein mittlerer Porenradius von 18,6 nm errechnet.

Die Zusammensetzung des Katalysators ist Tabelle 1 zu entnehmen.

25

#### Beispiel 2

- Es wurde analog Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß bei der Tränkung des gesplitteten Trägers statt  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  1,62 g  $\text{Ga}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wurden.
- Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 93 m<sup>2</sup>/g. Durch Quecksilber-Porosimetrie wurde ein Porenvolumen von 0,36 ml/g ermittelt und eine Porenfläche von 95 m<sup>2</sup>/g und ein mittlerer Porenradius von 17,7 nm errechnet.

Die Zusammensetzung des Katalysators ist Tabelle 1 zu entnehmen.

#### Beispiel 3

- 35 Es wurde analog Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß bei der Tränkung des gesplitteten Trägers statt  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,797 g  $\text{GeCl}_4$  eingesetzt wurden.
- Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 94 m<sup>2</sup>/g. Durch Quecksilber-Porosimetrie wurde ein Porenvolumen von 0,36 ml/g ermittelt und eine Porenfläche von 94 m<sup>2</sup>/g und ein mittlerer Porenradius von 17,8 nm errechnet.

Die Zusammensetzung des Katalysators ist Tabelle 1 zu entnehmen.

40

#### Beispiel 4

- Es wurde analog Beispiel 1 verfahren mit dem Unterschied, daß bei der Tränkung des gesplitteten Trägers statt  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0,919 g  $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  eingesetzt wurden.
- Der Katalysator hatte eine BET-Oberfläche von 94 m<sup>2</sup>/g. Durch Quecksilber-Porosimetrie wurde ein Porenvolumen von 0,36 ml/g ermittelt und eine Porenfläche von 95 m<sup>2</sup>/g und ein mittlerer Porenradius von 18,3 nm errechnet.

Die Zusammensetzung des Katalysators ist Tabelle 1 zu entnehmen.

## Vergleichsbeispiel

50

- Es wurde ein Katalysator nach der Vorschrift in WO-A-94/29021, Beispiel 1 zum Vergleich präpariert (Pt/Sn/Cs/Mg(Al)O).

55

## Katalysatortest

- 20 ml des Katalysators wurden in einen Rohrreaktor mit einem Innendurchmesser von 22 mm eingebaut. Der Katalysator wurde bei einer Temperatur von 580°C 30 min mit Wasserstoff versetzt, danach einem Gemisch aus 80% Stickstoff und 20% Luft (Magerluft) ausgesetzt, anschließend 15 min mit reinem Stickstoff versetzt, 30 min mit Wasserstoff reduziert und mit 20 Nl/h Propan (99,5%1 g) und  $\text{H}_2\text{O}$  im Molverhältnis Propan/Wasserdampf von 1 : 1 beaufschlagt. Der Druck betrug 1,5 bar, die GHSV betrug 1000 h<sup>-1</sup>. Die Reaktionsprodukte wurden gaschromatographisch erfaßt.

Die Ergebnisse mit den Katalysatoren der Beispiele 1 bis 4 und des Vergleichsbeispiels sind in Tabelle 1 aufgeführt.

65

# DE 199 37 106 A 1

Tabelle 1

Performance der Katalysatoren der Beispiele 1 bis 4 und des Vergleichsbeispiels in der Propan-Dehydrierung\*

Bei- spiel Nr.:	Pt [%]	Sn [%]	Met [%]	K [%]	Cs [%]	ZrO <sub>2</sub> [%]	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> [%]	SiO <sub>2</sub> [%]	Umsatz [%] nach		Selekti- vität [%] nach	
									1h	17h	1h	17h
1.	0,3	0,6	0,3 Co	0,5	0,5	75,6	19,5	2,7	44	36	80	90
2	0,3	0,6	0,3 Ga	0,5	0,5	75,6	19,5	2,7	41	36	83	93
3	0,3	0,6	0,3 Ge	0,5	0,5	75,6	19,5	2,7	41	34	82	84
4	0,3	0,6	0,3 In	0,5	0,5	75,6	19,5	2,7	41	37	83	88
Ver- gleich	0,3	0,6	---	---	0,5	---	---	---	33	29	92	95

\*) Versuchsbedingungen: 20 ml Katalysator, Splittgre 1,6 bis 2 mm; 580°C; Propan/H<sub>2</sub>O 1 : 1 (mol/mol); 20 Nl/h Propan; GHSV = 1000 h<sup>-1</sup>; 1,5 bar.

\*\*) Vergleichskatalysator Pt/Sn/Cs/Mg(Al)O aus WO-A-94/29021 Beispiel 1.

## Patentansprüche

1. Multikomponenten-Katalysatoren die
  - a) Platin und Zinn,
  - b) Gallium, Indium, Cobalt und/oder Germanium,
  - c) gegebenenfalls Scandium, Yttrium und/oder Lanthan und
  - d) gegebenenfalls Alkali- und/oder Erdalkalimetalle
 auf einem Zirkonoxid-Träger, der gegebenenfalls SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und/oder TiO<sub>2</sub> enthält, enthalten. 45
2. Multikomponenten-Katalysatoren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Katalysatoren
  - a) 0,05 bis 2 Gew.-% Platin und 0,05 bis 5 Gew.-% Zinn,
  - b) 0,05 bis 5 Gew.-% Gallium, Indium, Cobalt und/oder Germanium,
  - c) 0 bis 5 Gew.-% Scandium, Yttrium und/oder Lanthan und
  - d) 0 bis 10 Gew.-% Alkali- und/oder Erdalkalimetalle
 bezogen auf den Träger enthalten. 50
3. Multikomponenten-Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß diese als c) 0 bis 5 Gew.-% Lanthan und als d) 0,1 bis 5 Gew.-% Kalium und/oder Cäsium enthalten. 55
4. Verwendung der Katalysatoren nach einem der Ansprüche 1 bis 3 zur Dehydrierung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffen.
5. Verfahren zur Dehydrierung von C<sub>2</sub>- bis C<sub>16</sub>-Kohlenwasserstoffen gegebenenfalls in Gegenwart von Wasserdampf und eines Katalysators nach einem der Ansprüche 1 bis 4.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

**- Leerseite -**